

PRODUCTION OF LIGNOCELLULOSE SOLUTION**Publication number:** JP62079230**Publication date:** 1987-04-11**Inventor:** SHIRAIISHI NOBUO; TSUJIMOTO NAOHIKO; FUYO
SUSUMU**Applicant:** OJI PAPER CO**Classification:****- international:** **C08H5/04; C08H5/00;** (IPC1-7): C08H5/04; C08J3/08**- european:****Application number:** JP19850218749 19851001**Priority number(s):** JP19850218749 19851001**Report a data error here****Abstract of JP62079230**

PURPOSE:To obtain a lignocellulose solution suitable as a raw material of resin, liquid fuel, etc., easily, by adding a lignocellulose substance to an alcohol, ketone, etc., and heating the mixture at a specific temperature. **CONSTITUTION:**A lignocellulose substance (e.g. wood flour, straw, etc.) is added to one or more kinds of solvents selected from alcohols (e.g. benzyl alcohol), polyhydric alcohols (e.g. 1,4-butanediol), oxyethers (e.g. methyl cellosolve), cyclic ethers (e.g. 1,4-dioxane) and ketones (e.g. acetone) (preferably 5-1,000pts. of the lignocellulose to 100pts. of the alcohol, etc.) and the mixture is heated at 150-350 deg.C, preferably 200-300 deg.C under stirring to obtain a lignocellulose solution. The process is carried out preferably in an autoclave while applying torque to a stirrer in stirring. **EFFECT:**The lignocellulose substance can be used without preliminary chemical modification.

Data supplied from the *esp@cenet* database - Worldwide

⑬ 日本国特許庁(J P)

⑭ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭62-79230

⑤ Int. Cl.⁴

C 08 H 5/04
C 08 J 3/08

識別記号

N V F
C E P

庁内整理番号

A-6845-4 J
8115-4 F

④ 公開 昭和62年(1987)4月11日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全6頁)

⑥ 発明の名称 リグノセルロース溶液の製造法

⑦ 特 願 昭60-218749

⑧ 出 願 昭60(1985)10月1日

⑨ 発 明 者 白 石 信 夫 京都市左京区下鴨狗子田町13-13

⑩ 発 明 者 辻 本 直 彦 東京都江東区東雲1-10-6 王子製紙株式会社中央研究所内

⑪ 発 明 者 夫 世 進 京都市右京区嵯峨天竜寺車道町6

⑫ 出 願 人 王子製紙株式会社 東京都中央区銀座4丁目7番5号

⑬ 代 理 人 弁理士 湯 浅 恭 三 外1名

明 細 書

1. [発 明 の 名 称]

リグノセルロース溶液の製造法

2. [特 許 請 求 の 範 囲]

1. リグノセルロース物質をアルコール類、多価アルコール類、オキシエーテル類、環状エーテル類、及びケトン類から成る群から選択された1又は2以上の物質に加え、150-350℃に加熱することを特徴とするリグノセルロース溶液の製造法。

3. [発 明 の 詳 細 な 説 明]

(産業上の利用分野)

再生可能資源である森林資源のより一層有効な利用方法の開発が、現在大いに望まれている。また、パルプ工業や木材工業など、木材を原料とする工業では、木質系廃棄物の有効利用の方法の確立が急がれている。他方、農産廃棄物である稲ワラ、モミガラなど、リグノセルロース物質の利用も十分でなく、その利用法の開発が望まれている。

本発明は、木材などリグノセルロース物質を、

直接溶解することにより、木材成分分別に資する木材溶液、種々の樹脂原料として有用な木材溶液、液体燃料としても用いる木材溶液を効率よく製造する方法に関する。

(従来技術)

木材を含むリグノセルロース物質の利用の一環として、水酸基の一部に少なくとも一種の置換基を導入することによつて化学修飾した木材(化学修飾木材)など化学修飾リグノセルロース物質を有機溶媒に溶解し、得られた木材溶液などを、種々の樹脂原料として利用することが提案されている(特開昭57-2360号公報参照)。しかし、この場合には、木材成分分別を想定するとき、分別して得られるものは木材成分の誘導体であり、また、溶媒に用いた化合物は、高分子化反応性を有するものとはいえず、成形物を調製したり、あるいは樹脂化のためには、溶解に用いた溶媒を揮散させたり、第三物質をさらに溶解させ用いる必要があつた。他方、得られる木材溶液を、液体燃料として用いるときには、化学修飾木材を用いる

分、高コストのものとなっていた。その後、化学修飾木材を溶解する溶剤として、フェノール類が見出され、フェノール類-ホルムアルデヒド系樹脂を得る技術が開発され、さらに、その溶解のさいに、フェノリシスを併起させ、溶解条件を緩やかなものとすると共に、溶液特性のすぐれたフェノール類-ホルムアルデヒド樹脂系の接着剤とする技術、繊維化する技術が開発され、特許出願がなされた。(特願昭59-63847号、特願昭58-208716号)又、化学修飾木材を、多価アルコール類、及びビスフェノール類に溶解させる技術が見出され、溶解により得られた溶解液より、ポリウレタン系、エポキシ樹脂系、その他の樹脂の成形物、発泡体、あるいは接着剤を製造する技術が開発され、それぞれ現在、特許出願(特願昭60-57613-7号)がなされている。さらに、無処理の木材をフェノール類およびビスフェノール類に直接溶解する技術が開発され、現在、特許出願(特願昭60-102117号)がなされている。一方、木材をフェノールと酸触

で、必ず原料木材のエステル化やエーテル化による化学修飾を必要とした。これは、製造プロセスの複雑化、製造コストの上昇をまねき、一般には、避けうるものであれば、省きたい過程である。しかし、従来、上述のフェノール類およびビスフェノール類といった限定された溶媒を用いる場合以外には、木材を直接、高分子化反応性を有する化合物に溶解させた例は全くない。

本発明の目的は、木材などリグノセルロース物質を、あらかじめ化学修飾することなく、直接、高分子化反応性を有する化合物に溶解させる新規な方法を提供することにある。

(問題点を解決するための手段)

本発明は、木材などのリグノセルロース物質を、アルコール類、多価アルコール類；オキシエーテル類；環状エーテル類；またはケトン類に加え、150-350℃で好ましくは200-300℃に加熱することにより、木材などリグノセルロース物質の溶液ないしペーストが得られることを見出し、完成されたものである。

媒(主として塩酸)を用いて、140-170℃で蒸解してパルプを製造する方法が提案(W. Schweers "Phenol pulping" *Chemtech*, 491(1974))されており、G.C. April らもフェノールと水(50:50容積比)からなる蒸解液で、木材の脱リグニンを試みて(Tappi, 62(5)83(1979))いる。この外、木材(その他リグノセルロース物質)をフェノール類等と水(水の量は、木材に対して20-80容積%)からなる蒸解液で(特開昭58-65091号公報)、又、これにさらに酢酸を加えた、蒸解液で(特開昭59-163495号公報)処理してパルプの製造を行う方法が提案されている。これらの各方法はいずれも木材中の脱リグニン化を行つてパルプを製造することを目的とする技術である。

(発明が解決しようとする問題点)

以上の木材溶液を製造するさいには、フェノール類およびビスフェノール類を溶媒とする場合以外、溶媒となり得る化合物に溶解させるに先立つ

得られる木材溶液は、適当な非溶剤中に投入し、その一部の成分を沈澱せしめ得るなど、木材成分の原液として用いることができるものであり、多くの目的の木材成分分別が可能となり、その面での利用、応用のポテンシャルを有している。また、本発明で用いる溶媒は主として、多官能性の反応性化合物であり、各種の樹脂化反応に用いうるものであるとともに、木材などのリグノセルロース物質も、その主成分に、水酸基を多量に有し、場合によつては、樹脂化反応に組みこまれ得るものであるということから、ここで得られる木材などのリグノセルロース物質の溶液は、種々の樹脂化原料となりうる溶解系であり、多くの利用、応用のポテンシャルを有している。さらに、本発明で用いる溶媒の殆どは、可燃性、易燃性を有することから、ここで得られる木材などのリグノセルロース物質の溶液は、そのまま、あるいは、溶媒の一部など一部成分を蒸留などにより回収した上で、さらには、他種有機溶媒成分を加えたり、部分的にそれに置き変えた上で、溶液系全体を液体

燃料として、利用することができるポテンシャルも有している。

本発明の木材などリグノセルロース物質の溶液の出発原料として用いるリグノセルロース物質は、木粉；木材繊維；木材チップや単板くずなどの木粉を粉砕したもの；および、ワラやモミガラなどの植物繊維素系の農業廃棄物など各種のものがある。

本発明で用いるアルコール類には、ベンジルアルコール、多価アルコール類としては、1,4-ブタンジオール、1,6-ヘキサジオールなどが挙げられる。オキシエーテル類としては、メチルセロソルブ、エチルセロソルブ、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ポリエチレングリコール200～2000などが挙げられる。環状エーテル類としては、1,4-ジオキサンなどを挙げうる。又、ケトン類としては、アセトン、シクロヘキサノン、ジエチルケトン、エチル・n-プロピルケトンなどを挙げることができる。

溶解にさいしては、上記のアルコール類、多価

リグノセルロース物質の熱分解が発生する恐れがあるからである。好ましくは、200～300℃とし、撹拌を行いながら溶解させる。撹拌の際、該懸濁液系にトルクを付加することにより、溶解の能率を高めることができる。溶解は15分～数時間で達成される。このようにして得られた木材などリグノセルロース物質の濃度は、その溶液の利用目的によつて異なるが、重量比で約90%までの範囲である。

溶解のための装置としては、通常耐圧容器を使用するのがよく、とくに溶解時に十分な撹拌が可能であり、しかも、その撹拌時にトルクをかけることが出来る耐圧密閉型反応器を用いると、溶解を助長し、溶解条件を緩和することができるのでとくに望ましい。

(効果)

本発明によれば、従来不可能と考えられていた紙処理の木材などリグノセルロース物質のアルコール類、多価アルコール類、オキシエーテル類、環状エーテル類、又はケトン類、および関連の溶

アルコール類、オキシエーテル類、環状エーテル類、ケトン類を、各々単独で用いる他、それらの類別に、あるいは、互に、様々な、混合して用いることが出来る。溶液濃度を低めたり、上記溶媒そのものを希釈したり、溶解を助長するなどの目的によつては、溶解時に、最初から、あるいは、その途中で、水あるいはアルコール類、アセトン、酢酸エチルなどの有機溶媒を添加、共存させ、用いることも可能である。

通常の場合、アルコール類、多価アルコール類、オキシエーテル類、環状エーテル類、又は、ケトン類100部に対して、木材などのリグノセルロース類を5部以上となるような割合で加える。後者が5部以下でも溶液を得ることは可能であるが、とくに、樹脂化や液体燃料化を目的とするときなどではあまり適切ではない。1000部以上ではやや溶解性が劣る。

本発明の溶解は、150～350℃に加熱して行う。150℃以下では比較的長時間の溶解時間が必要となつてしまい、また350℃以上では、

液を得ることが出来る。木材などが、アルコール類、多価アルコール類、オキシエーテル類、環状エーテル類、又はケトン類と単に高温で加熱されるだけで、溶解し、溶液が得られるというこのことは、予測し難いことであつた。本発明方法は、極めて容易に溶液を得ることができるものであり、工業化に適し、極めて実用的であり、木材などリグノセルロース原料の有効利用に有用である。

(実施例)

以下に、実施例をあげて、本発明をさらに詳しく説明する。

実施例 1.

乾燥マカンバ木粉(40～80メッシュ)5.4gとベンジルアルコール3.6gを、ビーカーなど適当な容器に秤り取り、たとえばスパチュラーなどで両者をよく混ぜ合せ、木粉にベンジルアルコールをまぶした状態にしたのち、20ml容ステンレス製耐圧容器に固くつめ込み、密栓ののち、250℃で2.5時間静置処理する。その終了後、室温まで冷却し、開栓して内容物を取り出したと

ころ、マカンバ木粉は溶液化され、黒褐色の粘性のあるペースト状になつてゐることが知られた。そのペーストを、透明なガラス板あるいは透明なビニルシート上に塗布、ヘラなどで引展したところ、不溶解残渣は認められず、溶解を確かめ得た。

実施例 2.

乾燥リファイナーグランドパルプ（ニュージーランド産ラジアータパイン RGP—家電ミキサー中で脱イオン水で1分間攪拌処理し、繊維のからみをほぐした後、汚集、メタノール次いでエーテルで洗い、乾燥）3.6 g とベンジルアルコール 2.4 g をビーカーなど適当な容器に秤り取り、たとえば、スパチュラーなどで両者をよく混ぜ合せ、該 RGP にベンジルアルコールをまぶした状態にしたのち、20 ml 容ステンレス製耐圧容器に固くつめ込み、密封（栓）ののち、250℃で2.5時間処理する。その処理の終了後、室温まで冷却し、開栓して内容物を取り出す。この処理により、ラジアータパイン RGP は溶液化され、黒褐色の粘性のあるペースト状になつてゐることが知られた。

g と 1, 4-ブタンジオール 2.4 g を、ビーカーなど適当な容器に秤り取り、たとえばスパチュラーなどで両者をよく混ぜ合せ、木粉に 1, 4-ブタンジオールをまぶした状態にしたのち、20 ml 容ステンレス製耐圧容器に固くつめ込み、密栓ののち 250℃で2.5時間静置処理する。その処理ののち、冷却し、開栓して内容物を取り出したところ、マカンバ木粉は溶液化され、ペースト状になつてゐることが知られた。そのペーストを透明なガラス板上に塗布、ヘラで引展したところ、不透明残渣は殆ど認められず、溶解を確かめ得た。

実施例 5.

乾燥マカンバ木粉（40～80メッシュ）4.2 g と 1, 4-ブタンジオール 1.8 g を秤とり、実施例 4 と同様に溶液化処理を試みた。その処理により、マカンバ木粉は溶液化され、ペースト状になつた。そのペーストを透明なガラス板上に塗布、ヘラで引展したところ不透明残渣は認められず、実施例 4 のマカンバ木粉と 1, 4-ブタンジオールを重量比で 6:4 で混合し、溶液化した場

そのペーストを、透明ガラス板、あるいは、透明なビニルシート上に塗布、ヘラなどで引伸することにより、不透明残渣の殆ど存在しないことが知られた。

実施例 3.

乾燥ラジアータパインリファイナーグランドパルプ（RGP；ニュージーランド産）3.6 g と 1, 6-ヘキサジオール 2.4 g を、ビーカーなど適当な容器に秤り取り、スパチュラーなどを用いて両者をよく混ぜ合せ、該 RGP に 1, 6-ヘキサジオールをまぶした状態にしたのち、20 ml 容ステンレス製耐圧容器に固くつめ込み、密栓（封）ののち、250℃で、2.5時間処理する。その処理終了後、冷却し取り出したところ、該 RGP は溶液化され、ペースト状になつてゐることが知られた。そのペーストを透明ガラス板上に、ヘラなどで塗布し、引伸することにより、不溶解残渣の存在しないことが知られた。

実施例 4.

乾燥マカンバ木粉（40～80メッシュ）3.6

合よりも、溶液化がより容易であることが知られた。さらに、マカンバ木粉と 1, 4-ブタンジオールの混合重量比を 1:1 として溶解を試みたが、同様な溶解処理ののち、ほぼ溶解するものの少量の不溶解木粉残渣を残すことが知られた。すなわち、マカンバ木粉と 1, 4-ブタンジオールの混合比（重量比）1:1～7:3 の範囲内で、同一条件（250℃、2.5 hr、静置処理）で溶解を試みたところ、むしろ木粉の存在比が高い場合ほど、溶解がより容易であることが知られた。他方、1, 6-ヘキサジオールにより溶解する場合（たとえば、実施例 3 参照）と比べると、溶解性がやや劣り、同族の多価アルコール類の間では、高級アルコールとなるほど容易に溶解する可能性を示した。

実施例 6.

乾燥マカンバ木粉（40～80メッシュ）3.6 g とエチルセロソルブ 2.4 g を、ビーカーなど適当な容器に秤り取り、スパチュラーなどを用いて両者をよく混ぜ合せ、該 RGP にエチルセロソル

ブをまぶした状態にしたのち、20 ml容ステンレス製耐圧容器に固くつめ込み、密栓(封)ののち、250℃で2.5時間処理する。その処理終了後、冷却して取り出したところ、該マカンバ木粉は溶液化され、黒褐色のペースト状となつてゐることが知られた。そのペーストを、透明なガラス板上にヘラなどで塗布し、引伸すことにより、不溶解残渣の存在しないことが知られた。

他方、溶媒として、メチルセロソルブを用いて、同じ条件で同様に溶解を試み、ほぼ溶解することを知つた。ただし、エチルセロソルブを用いる場合の方が、溶解が容易である。

また、ラジアーターバインRGPおよびスギ木粉(40~80メッシュ)も、同様に、エチルセロソルブおよびメチルセロソルブに溶解させ得る。

実施例 7.

乾燥マカンバ木粉3.6gとジエチレングリコール2.4gを、ビーカーなど適当な容器に秤り取り、スパチュラーなどを用いて両者をよくまぜ合せ、該マカンバ木粉にジエチレングリコールをまぶし

を秤り取り、実施例7と同様に溶解処理したところ、トリエチレングリコールより、さらに溶解状態のすぐれた木材溶液が得られた。

溶剤をポリエチレングリコール600およびポリエチレングリコール1000として、同様の条件でマカンバ木粉を溶解したところ、ポリエチレングリコール250と同様な溶解をなし得た。ポリエチレングリコール2000を溶剤として用いると、マカンバ木粉の溶解状態は悪くなり、それ以上の分子量を有するポリエチレングリコールを溶剤に用いる場合には、木材溶液を得たとは云い難い結果となつた。

実施例 10

乾燥スギ木粉(40~80メッシュ)3.6gと1,4-ジオキサン2.4gを秤り取り、スパチュラーなどを用いビーカー中で両者を迅速に、良くまぜ合せ、該スギ木粉に、1,4-ジオキサンをまぶした状態にしたのち、20 ml容ステンレス製耐圧容器に固くつめ込み、密栓(栓)ののち、250℃で2.5時間処理する。その処理終了後、冷却し

た状態にしたのち、20 ml容ステンレス製耐圧容器に固くつめ込み、密栓(封)ののち、250℃で2.5時間処理する。その処理の後、冷却し、内容物を取り出したところ、該マカンバ木粉は溶液化され、ペースト状となつてゐることが知られた。そのペーストを透明ガラス上にヘラなどで塗布し、引伸すことにより、不溶解残渣が極く微量しか存在しないことが知られた。

ラジアーターバインRGPおよびスギ木粉も同様にジエチレングリコールに殆ど溶解しうることも知られた。

実施例 8.

乾燥マカンバ木粉3.6gとトリエチレングリコール2.4gを秤り取り、実施例7と同様に溶解処理したところ、ジエチレングリコールより、より溶解状態のすぐれた木材溶液が得られることが知られた。

実施例 9.

乾燥マカンバ木粉3.6gとポリエチレングリコール250(分子量が約250のPEG)2.4g

で取り出したところ、該スギ木粉は溶液化され、ペースト状となつてゐることが知られた。そのペーストを透明ガラス板上に、ヘラなどで塗布し、引伸すことにより、不溶解残渣の存在しないことが知られた。溶解が完全なことは、該スギ木粉-1,4-ジオキサン溶液(ペースト)を、室温で、所過に適切な濃度まで1,4-ジオキサンにより希釈し、G3-ガラスフィルターを用いて、所過し、洗浄、乾燥後、秤量することにより、不溶解残渣が全くないことを知り、確認することが出来た。

実施例 11.

乾燥マカンバ木粉(40~80メッシュ)3.6gと1,4-ジオキサン2.4gを、ビーカーなど適当な容器に秤り取り、スパチュラーなどを用いて両者をよくまぜ合せ、該マカンバ木粉に1,4-ジオキサンをまぶした状態にしたのち、20 ml容ステンレス製耐圧容器に固くつめ込み、密栓(封)ののち、250℃で1時間処理する。その処理終了後、室温まで冷却し、取り出したところ、

該マカンバ木粉は溶液化され、ペースト状となっていることが知られた。そのペーストを透明なガラス板上に、ヘラなどで塗布し、引伸すことにより、不溶解残渣の存在しないことが知られた。

実施例 14

竹の細片およびイナワラ、モミガラについても実施例 10 に準じて、1,4-ジオキサンへの溶解を試みた。そのすべての場合に、溶解が可能であることが知られた。

そのさい、竹は木材より溶けやすいこと；イナワラは、木材よりむしろ溶解しにくく、同一条件での溶解溶液は、その粘度が木材溶液よりも大きいこと；モミガラもイナワラと同様で、木材よりとけ難いことが知られた。

実施例 15

乾燥スギ木粉（40～60メッシュ）3.6gとアセトン2.4gをビーカーなど適当な容器に秤取り、迅速に両者をスパチュラーで良く混ぜ合せ、前者に後者をまぶした状態にしたのち、20ml容ステンレス製容器につめ込み、密封（栓）ののち、

シクロヘキサノンへの溶解を試みたところ、同様に溶液化されることが知られた。

実施例 18

乾燥マカンバ木粉3.6gを2.4gのジエチルケトン、又はエチル・n-プロピルケトンに、実施例 16 と同様の条件で溶解させる試みを行ったところ、溶液化が起こり、ペーストが得られた。

250℃で2.4時間処理する。その処理終了後、冷却し、内容物を取り出したところ、該木粉はかなり溶液化され、全体としてペースト状を呈するものの、未溶解残渣の存在するものとなつた。

実施例 16

乾燥スギ木粉（40～80メッシュ）3.6gとシクロヘキサノン2.4gを、ビーカーなど適当な容器に秤取り、迅速に両者をスパチュラーで混合し、前者に後者がまぶされた状態にしたのち、20ml容ステンレス製容器につめ込み、密封（栓）ののち、250℃で2.5時間処理する。その処理終了後、冷却し、内容物を取り出したところ、該木粉は溶液化され、黒褐色のペーストとなつてることが知られた。そのペーストを透明ガラス板上に、ヘラなどで塗布し、引伸すことにより、不溶解残渣の存在しないことが知られた。

実施例 17

実施例 16 におけるスギ木粉を、マカンバ木粉（40～80メッシュ）またはラジアーターパイ
ン RGP とし、他の条件は実施例 16 と同一にし

特許出願人 王子製紙株式会社

代理人 弁理士 湯 淺 恭 三



(外1名)